

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

"Express Mail" Mailing Label Number: EV 021 936 772 US

Date of Deposit: January 28, 2002

I hereby certify that this paper or fee is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 CFR 1.10 on the date indicated above and is addressed to the Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.



*Rosalie A. Centeno*  
Rosalie A. Centeno, Secretary

In the application of: Reinhard Holste et al  
Serial Number: Not Yet Known  
Filing Date: September 14, 2001  
For: METHOD OF REMOVING MERCURY FROM FLUE GASES  
Assistant Commissioner for Patents  
Washington, DC 20231

REQUEST FOR GRANT OF PRIORITY DATE

With reference to the above-identified application, applicant herewith respectfully requests that this application be granted the priority date of February 16, 2001.

In compliance with the requirements of 35 USC § 119, applicant herewith respectfully submits a certified copy of the basic German Patent Application Serial Number 101 07 761.0.

Respectfully submitted,

*Robert W. Becker*  
Robert W. Becker, Reg. No. 26,255,  
for the Applicant

Robert W. Becker & Associates  
707 Highway 66 East, Suite B  
Tijeras, NM 87059

Telephone: (505) 286-3511  
Telefax: (505) 286-3524

RWB/rac



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 101 07 761.0  
**Anmeldetag:** 16. Februar 2001  
**Anmelder/Inhaber:** BBP Environment GmbH,  
Gummersbach/DE  
**Bezeichnung:** Verfahren zur Entfernung von Quecksilber  
aus Rauchgasen  
**IPC:** B 01 D 53/86

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 02. November 2001  
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident  
Im Auftrag

Weihmayer

## Beschreibung

### Verfahren zur Entfernung von Quecksilber aus Rauchgasen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren der im Oberbegriff des Anspruches 1 genannten Art.

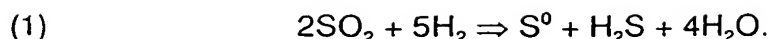
Aus der EP 0 709 128 A2 ist es bekannt, metallisches Quecksilber ( $\text{Hg}^0$ ) und ionisches Quecksilber ( $\text{Hg}^{2+}$ ) mit Hilfe von elementarem Schwefel und Schwefelwasserstoff zu entfernen, in dem ein Natriumpolysulfid, insbesondere Natriumtetrasulfid ( $\text{Na}_2\text{S}_4$ ) in das Abgas eingebracht wird. Dieses Verfahren wird bei Müllverbrennungsanlagen eingesetzt.

Es besteht nunmehr auch Bedarf an der Minderung der Hg-Konzentration in den großen Abgasströmen von Kraftwerksrauchgasen. Hierfür ist der Einsatz eines Natriumpolysulfids und/oder eines Kaliumpolysulfids und/oder eines Ammoniumpolysulfids (vgl. DE 41 23 907 A1) weniger geeignet, da diese ein zusätzliches und teures Betriebsmittel für den Kraftwerksbetrieb darstellt.

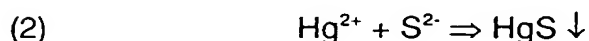
Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren anzugeben, bei dem auf einfachere und wirtschaftlichere Weise die Minderung der Hg-Konzentration möglich ist.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass ein schwefeldioxidhaltiges Gas mit einem wasserstoffhaltigen Gas über einen Katalysator für die Erzeugung eines elementaren Schwefel und schwefelwasserstoffhaltigen Gases geführt wird und dieses Gas dem Rauchgas vor dem Abscheider zugeführt wird.

Die Reaktion am Katalysator läuft nach folgendem vereinfachten Chemismus ab:



Die Minderung des ionischen Quecksilbers ( $\text{Hg}^{2+}$ ) und des elementaren Quecksilbers  $\text{Hg}^0$ ) mit den entstandenen Schwefel-Komponenten läuft nach den Reaktionen (2) und (3) ab.



Geeignete Katalysatoren sind z. B. aus der EP 0 669 854 B1 bekannt, auf deren Offenbarung Bezug genommen wird. Sie enthalten rein oder gemischt z. B. Verbindungen aus der Gruppe Silikate, der Aluminiumoxide, der Zinkferrite und Titanate oder Metalle der IV. Gruppe und/oder VIII. Gruppe des Periodensystems auf geeignetem Trägermaterial. Insbesondere eignet sich ein Co/Mo-Katalysator, der aus dem Claus-Verfahren bekannt ist, wo eine Umsetzung von  $\text{H}_2\text{S}$ -haltigem Gas zu elementarem Schwefel erfolgt. Bei dem Katalysator ist die Ausbeute der sich bildenden Komponenten: Schwefel und Schwefelwasserstoff von den Konzentrationen des  $\text{SO}_2$ -haltigen Gases und /oder des zudosierten Wasserstoffs und/oder bestimmte Temperaturen einzuhalten sind.

Vorzugsweise wird als schwefeldioxidhaltiges Gas ein Gas ausgewählt aus der Gruppe: Schwefeldioxid aus einer  $\text{SO}_2$ -Vorratslagerung, ein schwefeldioxidhaltiges Gas aus der Verbrennung von elementarem Schwefel oder thermischen Behandlung schwefelhaltiger Stoffe, wie z. B. Abrösten von Pyrit und/oder ein Teilstrom des Rauchgases selbst eingesetzt.

Bei Einsatz eines Teilstroms des Rauchgases wird ein in einem Kraftwerk bereits zur Verfügung stehendes kostenloses Betriebsmittel eingesetzt.

Als wasserstoffhaltiges Gas (Reduktionsmittel) wird ein Gas ausgewählt aus der Gruppe: Wasserstoff, Erdgas und/oder Synthesegas aus der Kohlevergasung eingesetzt. Der Wasserstoff kann z. B. aus der Spaltung von Wasser erzeugt werden.

Bei Einsatz eines staub- und schwefeloxidhaltigen Gases, z. B. dem Rauchgas des Kraftwerks selbst, und/oder eines staub- und wasserstoffhaltigen Gases erfolgt vor Zuleitung zum Katalysator eine Entstaubung, damit der Katalysator keinem mechanischen und/oder chemischen Verschleiß ausgesetzt wird.

Um die für die Katalyse erforderliche Temperatur zu erreichen, vorzugsweise eine Temperatur zwischen 150 und 300°C, wird zumindest eines der dem Katalysator zugeführten Gase aufgeheizt oder abgekühlt. Die Katalysatortemperatur bestimmt auch das Verhältnis von bei der Katalyse entstehendem Schwefel zu entstehendem Schwefelwasserstoff. Dies bedeutet, dass durch geeignete Temperaturwahl die zwei Schwefelkomponenten an die aktuellen Quecksilberkonzentrationen des ionischen bzw. metallischen Quecksilbers optimal angepasst werden können.

Auch kann es zweckdienlich sein, dass das aus dem Katalysator austretende Gas auf eine für die Beimischung zum Rauchgas und damit für die Quecksilbereinbindung geeignete Temperatur aufgeheizt oder abgekühlt wird, vorzugsweise auf eine Temperatur zwischen 50 und 300°C.

Die Aufheizung oder die Abkühlung des oder der Gase erfolgt vorzugsweise über Gas-Gas-Wärmetauscher.

Wenn durch das in seinem Hg-Gehalt zu mindernde Rauchgas eine Erwärmung von Verbrennungsluft für das Kraftwerk in einem Luftvorwärmer erfolgt, wird das aus dem Katalysator kommende vor oder hinter dem Luftvorwärmer zugeführt, wobei auf die zur Hg-Minderung geeignete Temperatur abgestellt wird.

Der Abscheider kann wie in der EP 709 128 A2 als Schicht bildender Staubfilter (Gewebefilter) ausgebildet sein. Es ist jedoch auch denkbar, dass als Abscheider ein Elektrofilter, ein Sprühtrockner oder Absorptionswäscher eingesetzt wird.

Die Erfindung soll nunmehr anhand der beigefügten Figuren näher erläutert werden.

Es zeigt:

Fig. 1 eine Ausführungsform der Erfindung, bei der als schwefeldioxidhaltiges Gas ein Teilstrom des Rauchgases selbst verwendet wird und

Fig. 2 eine weitere Ausführungsform, bei der eine externe Schwefeldioxidgasquelle benutzt wird.

Die aus einem Kraftwerksblock 1 austretenden Rauchgase RG werden über einen der Vorwärmung von Verbrennungsluft VL dienenden Luftvorwärmer 2 und danach über einen Abscheider 3 in Form eines Gewebefilters geführt und dann über einen Kamin 4 in die Atmosphäre abgelassen. Der Einfachheit halber sind in der Figur etwaige noch vorzunehmende Entschwefelungs- und/oder Entstickungsmaßnahmen nicht mit dargestellt.

Für die Bereitstellung eines  $\text{H}_2\text{S}/\text{S}$ -haltigen Gases G ist ein Katalysator 5 vorgesehen, der vorzugsweise ein von der Firma Akzo Nobel, Niederlande, bezogener Co/Mo - Katalysator ist.

Diesem wird als  $\text{SO}_2$ -haltiges Gas ein hinter dem Gewebefilter abgezogener Teilstrom TRG des Rauchgases zugeführt, der in einem dem Katalysator 5 vorgeschalteten Gas-Gas-Wärmetauscher 6 so aufgewärmt wird, dass die für die Katalyse erforderliche Temperatur, z. B.  $205^\circ\text{C}$ , erreicht wird. Als wasserstoffhaltiges Reduktionsgas RH wird Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) zugeführt, so dass im Katalysator 5 die Reaktion nach Gleichung (1) ablaufen kann.

Das aus dem Katalysator 5 austretende  $\text{H}_2\text{S}/\text{S}$ -haltige Gas wird dem Rauchgas vor Luvo 2 zugeführt.

Bei der Ausführungsform gemäß Fig. 2 wird anstelle des Gewebefilters als Abscheider ein Elektrofilter 7 eingesetzt. Dem Katalysator 5 wird von einer externen Quelle Schwefeldioxid  $\text{SO}_2$  zugeführt.

Als Reduktionsgas RS wird Synthesegas zugeführt, das einen ausreichenden Gehalt an Wasserstoff in Form von  $\text{H}_2$  oder  $\text{CH}_4$  aufweist, und vor dem Katalysator 5 mit dem  $\text{SO}_2$  vermischt wird (Eine solche Vormischung ist bei der Ausführungsform nach Fig.1 natürlich auch möglich).

Falls das Synthesegas selbst einen ausreichenden Gehalt an Schwefel, z. B. in Form von  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{COS}$  enthält, wäre es denkbar, dass die Zufuhr eines schwefeldioxidhaltigen Gases nicht unbedingt erforderlich ist, sondern im Katalysator 5 aus den Bestandteilen des Synthesegases selbst ein  $\text{H}_2\text{S}/\text{S}$ -haltiges Gas erzeugt wird.

Es wird davon ausgegangen, dass das  $\text{SO}_2$  und das Reduktionsgas Temperaturen aufweisen, die für die Katalyse-Temperatur ausreichen. Bei Bedarf kann aber auch ein Wärmetauscher 7 für eines oder beide Gase oder für das Gemisch vorgesehen sein. Bei der in der Fig. 2 gezeigten Ausführungsform ist dem Katalysator 5 ein Gas-Gas-Wärmetauscher 8 nachgeschaltet, um das Gas G auf eine für die Reaktionen gemäß Gleichungen (2) und (3) günstige Temperatur anzuheben oder abzusenken, da das Gas bei der Ausführungsform gemäß Fig. 2 stromab dem Luvo 2, d. h. einem kälteren Rauchgas RG zugemischt wird. Bei Bedarf kann ein solcher dem Katalysator 5 nachgeschalteter Wärmetauscher 8 auch bei Fig. 1 vorgesehen werden.

(Hierzu 2 Blatt Zeichnungen)

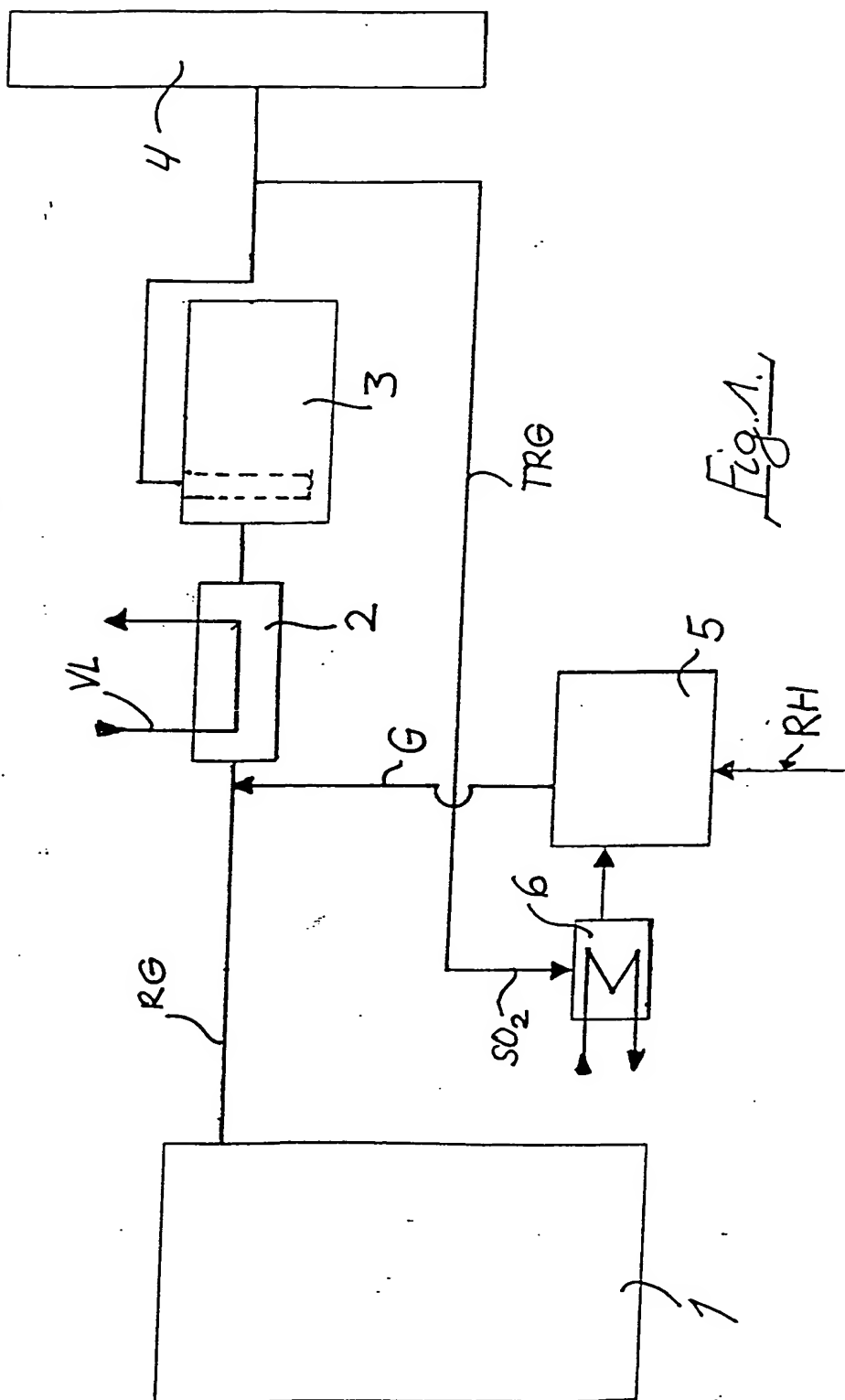


Fig. 1.



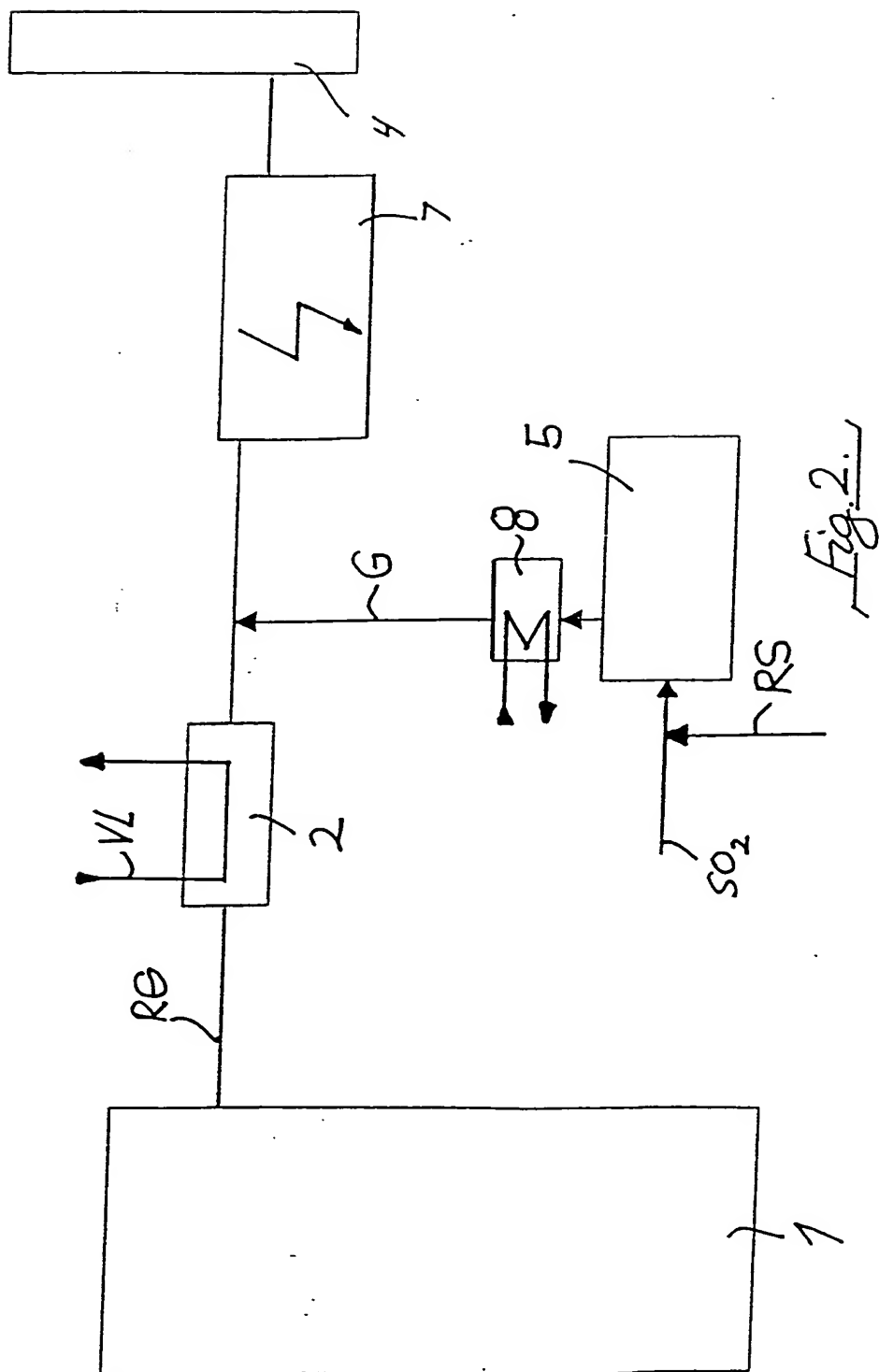


Fig. 2.

BBP Environment GmbH  
51641 Gummersbach

14. Februar 2001  
Pa 2103  
Ca-Hä

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von metallischem Quecksilber ( $\text{Hg}^0$ ) und ionischem Quecksilber ( $\text{Hg}^{2+}$ ) aus Rauchgasen, insbesondere eines Kraftwerks, bei dem das Quecksilber mit elementarem Schwefel ( $\text{S}^0$ ) und ionischem Schwefel ( $\text{S}^{2-}$ ) reagiert und in einem Abscheider abgeschieden wird,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass ein schwefeldioxidhaltiges Gas ( $\text{SO}_2$ ) mit einem wasserstoffhaltigen Gas ( $\text{H}_2$ ) über einen Katalysator (5) für die Erzeugung eines elementaren Schwefel ( $\text{S}^0$ ) und Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) haltigen Gases (G) geführt wird und dieses Gas dem Rauchgas vor dem Abscheider zugeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als schwefeldioxidhaltiges Gas ein Gas ausgewählt aus der Gruppe: Schwefeldioxid aus einer  $\text{SO}_2$ -Vorratslagerung, ein schwefeldioxidhaltiges Gas aus der Verbrennung von elementarem Schwefel oder aus der thermischen Behandlung schwefelhaltiger Stoffe, wie z. B. Abrösten von Pyrit, und/oder ein Teilstrom des Rauchgases selbst eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als wasserstoffhaltiges Gas (Reduktionsmittel) ein Gas ausgewählt aus der Gruppe: Wasserstoff, Erdgas und/oder Synthesegas aus der Kohlevergasung eingesetzt wird.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass bei Einsatz eines staub- und schwefeldioxidhaltigen Gases und/oder  
eines staub- und wasserstoffhaltigen Gases vor Zuleitung zum Katalysator  
eine Entstaubung erfolgt.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass zumindest eines der dem Katalysator zugeführten Gase aufgeheizt  
oder abgekühlt wird.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das aus dem Katalysator austretende Gas auf eine für die  
Beimischung zum Rauchgas geeignete Temperatur aufgeheizt oder  
abgekühlt wird.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Aufheizung oder die Abkühlung des oder der Gase über Gas-  
Gas-wärmetauscher erfolgt.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass bei Erwärmung von Verbrennungsluft für das Kraftwerk durch das  
Rauchgas in einem Luftvorwärmer das aus dem Katalysator kommende  
vor oder hinter dem Luftvorwärmer zugeführt wird.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass ein Abscheider ausgewählt aus der Gruppe: Elektrofilter,  
Gewebefilter, Sprühtrockner, Absorptionswäscher eingesetzt wird.

BBP Environment GmbH  
51641 Gummersbach

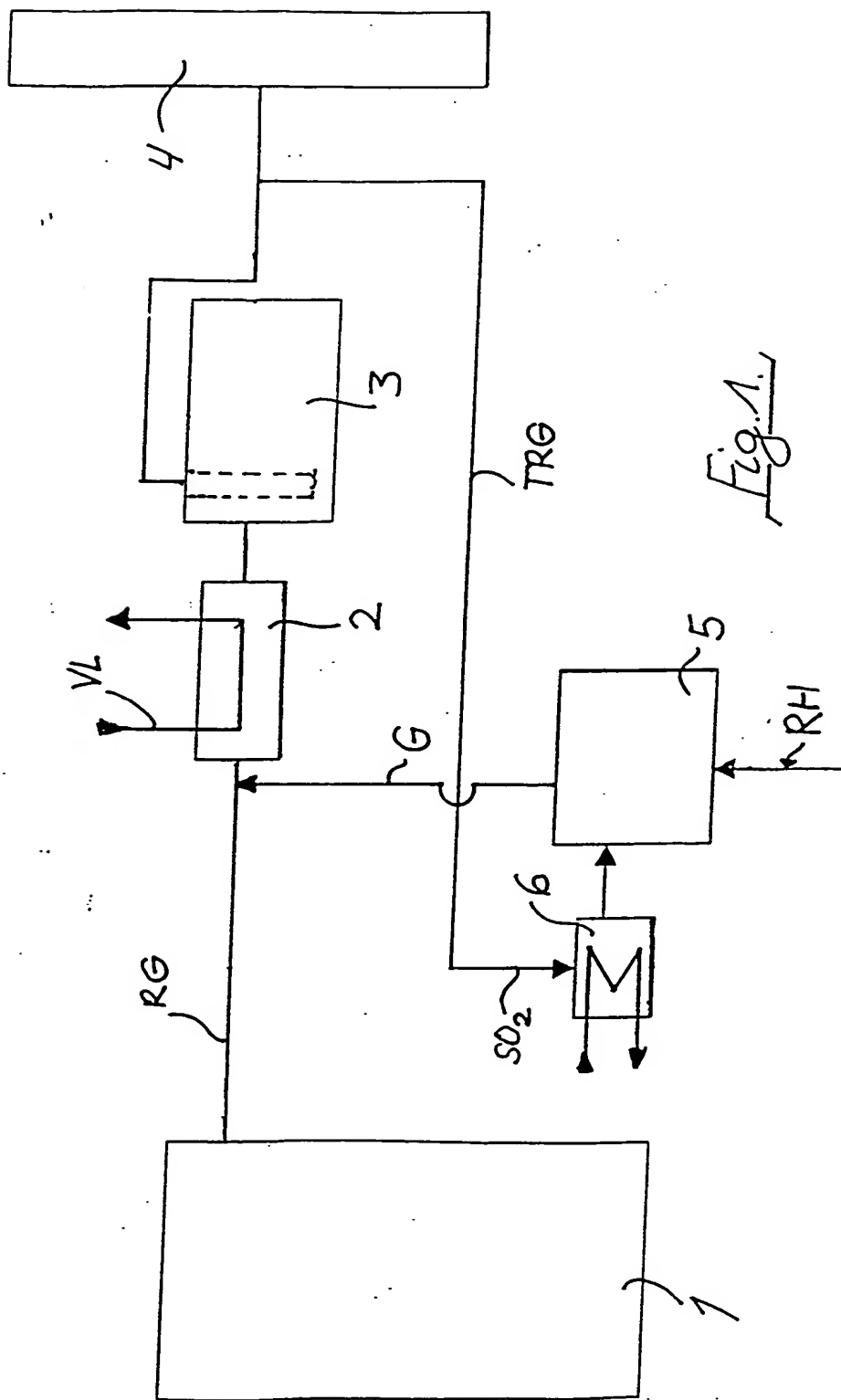
14. Februar 2001  
Pa 2103  
Ca

## Zusammenfassung

### Verfahren zur Entfernung von Quecksilber aus Rauchgasen

Bei einem Verfahren zur Entfernung von metallischem Quecksilber ( $\text{Hg}^0$ ) und ionischem Quecksilber ( $\text{Hg}^{2+}$ ) aus Rauchgasen, insbesondere eines Kraftwerks, bei dem das Quecksilber mit elementarem Schwefel ( $\text{S}^0$ ) und ionischem Schwefel ( $\text{S}^{2-}$ ) reagiert und in einem Abscheider abgeschieden wird, ist zur einfacheren und wirtschaftlicheren Weise der Hg-Minderung vorgesehen, dass ein schwefeldioxidhaltiges Gas ( $\text{SO}_2$ ) mit einem wasserstoffhaltigen Gas ( $\text{H}_2$ ) über einen Katalysator (5) für die Erzeugung eines elementaren Schwefel ( $\text{S}^0$ ) und Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) - haltigen Gases (G) geführt wird und dieses Gas dem Rauchgas vor dem Abscheider zugeführt wird.

(Hierzu Fig. 1)



*Fig. 1.*